Ueber die

Einwirkung von Chlor auf Dimethylkohlensäureester

und

Untersuchung von vier Chlorsubstitutionsproducten desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Max Lindner

aus Leipzig.

31. October 1894.

Heidelberg.
Universitäts-Buchdruckerei von J. Hörning.
1894.

37

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Facultät zu Erlangen.

Referent: Professor Dr. E. Beckmann.

Herrn Professor Dr. Ernst Beckmann

zu Erlangen

gewidmet

in Dankbarkeit und steter Verehrung

von

seinem Schüler.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0245

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Wislicenus zu Leipzig auf Veranlassung des Assistenten Herrn Dr. W. Hentschel angefangen, im Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden unter Hofrath Prof. Dr. Schmitt und Prof. Dr. Möhlau, sowie im Laboratorium des Herrn Prof. E. Beckmann zu Erlangen fortgesetzt und im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Krafft zu Heidelberg beendet.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle Herrn Dr. W. Hentschel und den Herren Professoren, die mich gütigst mit wohlwollendem Rath bei meiner Arbeit unterstützt haben, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Man erhält den Dimethylkohlensäureester $CO(OCH_3)_2$ als eine angenehm erfrischend riechende Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, wenn man den bei 71° siedenden gechlorten Ameisensäuremethyläther oder Chlorkohlensäureäther $ClCOOCH_3$ mit einem geringen Ueberschuss von Methylalkohol im Glasrohr einschliesst und circa acht Stunden lang auf 100° erhitzt. Ein Erhitzen am Rückflusskühler erfordert zu lange Zeit. Es ist rathsam, nur geringe Quantitäten Chlorkohlensäure und Methylalkohol auf einmal zum Einschluss zu bringen, da leicht unangenehme Verluste durch Zerspringen der Röhren zu befürchten sind. Um solche zu vermeiden und auch grössere Portionen auf einmal zur Umsetzung bringen zu können, kam versuchsweise ein eiserner Autoclav zur Anwendung. Allein es zeigte sich hierbei, dass eine völlige Zersetzung des Ameisensäure- bezw. Kohlensäureäthers, entsprechend nachstehender Formel, eingetreten war:

$$ClCOOCH_3 + CH_3OH = CO(OCH_3)_2 + HCl =$$
$$CO_2 + CH_3Cl + CH_3OH.$$

Beim Oeffnen des Autoclavenventils entwich Chlormethyl mit widerlichem Geruch und grüngesäumter Flamme. Ob hierbei die höhere Temperatur oder die katalytische Eigenschaft des Eisens von massgebender Wirkung gewesen, konnte mit Sicherheit nicht entschieden werden. Man ist mithin auf den Glasrohreinschluss allein ange-

wiesen, wenn man nicht Darstellung aus $ClCOOCH_3$ und $NaOCH_3$ vorzieht.[1]) Die Darstellungsmethode nach C. Councler[2]) durch Kochen von $ClCOOCH_3$ mit PBO am Rückflusskühler ist wegen seiner Langwierigkeit nicht besonders zu empfehlen.

Nach achtstündigem Erwärmen der Einschlussröhren im Wasserbad und Erkaltenlassen derselben, öffnet man vorsichtig, da sie bei nicht glatt verlaufener Umsetzung sehr hohen Druck enthalten. Um nun etwa unzersetztes Chlorameisensäuremethyl, Methylalkohol und Salzsäure zu entfernen, schüttelt man den Röhreninhalt mit einer nahezu gesättigten Kochsalzlösung, wobei vorgenannte Körper, mit Ausnahme von $ClCOOCH_3$, vollständig in Lösung gehen, während sich der specifisch schwerere Dimethylkohlensäureäther zu Boden setzt.

Das so gereinigte Methylcarbonat enthält stets Mengen von $ClCOOCH_3$ gelöst, wie andererseits das käufliche $ClCOOCH_3$ stets geringe Mengen von $CO(OCH_3)_2$ enthält. Wie fest die Ansicht, eine vollkommene Reinigung sei unmöglich, sich eingebürgert hat, geht daraus hervor, dass selbst Firmen, wie Kahlbaum und Merck sich ausser Stand erklärten, ein reines Product liefern zu können.

Durch genaue, umfassende Versuche sei hier festgelegt und seien andere frühere Mittheilungen richtig gestellt, dass Dimethylcarbonat in kaltem Wasser unlöslich ist und sich mit heissem Wasser nicht zersetzt. Man schliesst daher das rohgereinigte Methylcarbonat nochmals mit Wasser in Glasröhren oder besser die Gesammtmenge in grosser Druckflasche ein, erhitzt ca. vier Stunden in siedendem Wasserbad, lässt erkalten, scheidet im Scheidetrichter ab und trocknet über Chlorcalcium. Wird das Dimethylcarbonat nach dem Trocknen gebrochener Destillation unterworfen, so erhält man 85 % der theoretischen

1) Schreiner, J. f. p. Ch. No. 22, S. 353.
2) B. 13, 1698.

Ausbeute an Kohlensäureäther vom Siedepunkt 91° bei 742 mm und einem spec. Gewicht von 1.065 bei 17°.

Die Ursachen der gegenseitigen Verunreinigungen des Kohlensäureäthers als auch des Chlorameisensäureesters sind durch ihren genetischen Aufbau gegeben. Dr. Bruno Röse[1]) macht in seiner Arbeit „Ueber neue Kohlensäureäther“ auf den Umstand aufmerksam, dass bei der Darstellung von $ClCOOCH_3$ aus $COCl_2$ und CH_3OH trotz des reichlichen Ueberschusses an Methylalkohol immer nur ein Cl durch einen Alkylrest vertreten wird, welche Thatsache Professor Kolbe auf Dr. Schreiners Arbeit unter Anderem fussend, veranlasste, für die Ungleichwerthigkeit der Kohlenstoffatome eine Lanze zu brechen und die Ansicht der Gleichwerthigkeit der vier Kohlenstoffaffinitäten als „endgültig beseitigt“ zu betrachten.

Das Dimethylcarbonat chlorierte C. Councler[2]) während mehrerer Tage erschöpfend im Sonnenlicht und gelangte so zu Perchlordimethylcarbonat $CO(OCCl_3)_2$, Krystallen mit widerlich erstickendem Geruch, die sich leicht aus Aether umkrystallisieren lassen und einen Fpkt. von 78° haben. Sie sieden unzersetzt bei 202°. Zur Berichtigung dieser Angaben diene, dass Perchlordimethylcarbonat nicht vollkommen unzersetzt unter gewöhnlichem Druck siedet. Bei 28 mm Druck siedet $CO(OCCl_3)_2$ bei 112°, verliert durch Vacuumfraction seinen widerlichen Geruch und schmelzen die Krystalle bei 81°.

Es erscheint auffallend, dass Councler sämmtliche Zwischenglieder Mono- bis Pentachlordimethylcarbonat mit Stillschweigen übergeht, und auch kein anderer Forscher sich dieses Kapitels annahm, bis nach sieben Jahren in den von Dr. Hentschel 1887 veröffentlichten Abhandlungen „Ueber gechlorte Ameisensäuremethyläther und ver-

1) A. 205, 231.
2) B. 13, 1697.

wandte Körper“ [1]), Producten Erwähnung gethan wird, welche Autor als gechlorte Dimethylkohlensäureäther auffasste und die er direkt aus Chlorameisensäuremethyläther entstanden ansah.

Im Anschluss an obige Arbeit behielt sich Dr. Hentschel dieses Gebiet vor und war so liebenswürdig, mir die Untersuchung der Chlorierungsproducte des Dimethylcarbonats zu überlassen. Es sei an dieser Stelle auf eine Arbeit, analog der Hentschel'schen, von Heinrich Müller „Ueber die Einwirkung von Chlor auf Chlorameisensäureäthylester“ [2]) hingewiesen, da sich dieselbe vollkommen an erstere anlehnt. In der Folge werde ich mich des Oeftern auf die Hentschel'sche Arbeit beziehen müssen, ohne jedoch mit derselben in genetischer Beziehung zu stehen, da ich in vorliegender Arbeit von $CO(O\,CH_3)_2$ chlorsubstituierend ausgehe und mir die Aufgabe gestellt habe, die Anfangsglieder der Chlorreihe darzustellen und zu untersuchen.

Das zur Untersuchung verwandte Dimethylcarbonat war nur mit allergeringsten Spuren Chlor behaftet. Es wurde eine Moleculargewichtsbestimmung desselben in Phenol ausgeführt.

Es wurden in 29.8 gr Lösungsmittel 1.528 gr Substanz eingetragen; die Erniedrigung betrug 4.10^0 und berechnet sich hieraus ein Moleculargewicht von 87.63, gefordert wird Moleculargewicht = 90.

Monochlordimethylcarbonat

$C_3\,H_5\,Cl\,O_3$.

Beim Einleiten von Chlor in Dimethylcarbonat hat man Sorge zu tragen, dass sich der Aether auf dem Wasserbad in vollem Sieden befindet und dass jede Chlorbase absorbiert wird. Auf keinen Fall darf der Retorteninhalt

1) J. f. p. Ch. 36, S. 99 u. f., S. 209 u. f., S. 305 u. f., S. 468 u. f.
2) Inaug.-Diss. Leipzig 1889.

anfangs gelb oder gar das Innere des Kühlrohres grün gefärbt sein. Jeder direkte Lichtstrahl würde sofortige Explosion und Verkohlung der Substanz zur Folge haben. Es empfiehlt sich daher anfangs in zerstreutem Tageslicht zu arbeiten. Man unterbricht die Chlorierung zu wiederholten Malen und bestimmt durch Wägung, ob die gewünschte Gewichtszunahme an Chlor erreicht ist. Nach eingeleitetem Verfahren ist für ein glattes Chlorieren helles direktes Sonnenlicht sehr wesentlich. An zwei trüben Wintertagen z. B. konnten bei zehnstündigem Chloreinleiten in 250 gr Ausgangsmaterial nur je 10 gr Chlor eingeführt werden, während bei vier Stunden hellem Sonnenschein bis 50 Gramm Chlor substituiert wurden. Ist die gewünschte Gewichtszunahme erreicht, so lässt man den Retorteninhalt nach Unterbrechen des Chlorstromes noch eine Zeit lang im Kohlensäurestrom sieden und dann erkalten. Der Retorteninhalt muss farblos geworden sein und Salzsäuredämpfe dürfen nicht mehr entweichen. Gewöhnlich zeigt dann das Ende des aufsteigenden, durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossenen Kühlers einen leichten Anflug von Hexachlordimethylcarbonat, welches durch die Ströme des entweichenden Salzsäuregases mit fortgeführt wurden. Es empfiehlt sich daher, einen sehr langen Kühler zu wählen und für intensive Kühlung zu sorgen.

Den Retorteninhalt hat man möglichst schnell der gebrochenen Destillation zu unterwerfen, um noch etwa gelöstes Salzsäuregas, welches Wasser anziehend und dann zersetzend wirkt, daraus zu entfernen. Das Thermometer steigt schnell auf 130°, und man erhält nach mehrmaligem Ausfractionieren circa 20% Vorlauf bis 140°, 60% einer Menge, die bei 140°—150° übergeht und 20% Nachlauf der sich unter Zersetzung und reichlicher Kohlenoxychloridabgabe in der Hauptsache zwischen 170°—180° ansammelt. Da die zwischen 140°—150° übergegangene Menge noch Salzsäure und Phosgen enthält, so lässt man dieselbe

mehrere Tage im Vacuum über Natronkalk, Schwefelsäure und Paraffinschnitzeln stehen. Man unterwirft die Substanz von Neuem gebrochener Destillation und gelangt so zu einem Product, welches unzersetzt innerhalb eines halben Grades bei 142°—142.5° übergeht. Während die Fraction 142°—144° einen Chlorgehalt von 33.8% aufweist, ist derselbe zwischen den Graden 142—143 bereits auf 29.46% bezw. 29.42% gesunken. Bei 742 mm Bar. siedet Monochlordimethylcarbonat bei 140°, bei 28 mm bei 54½ und bei 21 mm zwischen 47°—48°.

Vom gesammten chlorierten Retorteninhalt resultierten 35% mit dem constanten Siedepunkt 142°—142.5°. Diese wasserhelle, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit wurde nach abermaligem Stehen im Exsiccator analysiert.

Dass die Substanz völlig frei von Salzsäure und Phosgengas war, erhellt daraus, dass einige Tropfen derselben in eine verdünnte Silbernitratlösung gebracht, erst nach einigen Minuten einen Chlorsilberniederschlag erzeugten, der bei vorhandener H Cl und $CO Cl_2$ hätte sofort entstehen müssen.

Es gaben:

1) 0.2720 gr Substanz an H_2O — 0.1017 gr und an CO_2 — 0.2860 gr oder in Procenten H = 4.11%, C = 28.67%.

2) 0.2945 gr Substanz an H_2O — 0.1073 gr und an CO_2 — 0.3095 gr oder in Procenten H = 4.00%, C = 28.65%.

3) 0.3104 gr Substanz einer späteren Darstellung an H_2O — 0.1193 gr und an CO_2 0.3326 gr oder in Procenten H = 4.27%, C = 29.22%.

4) 0.4568 gr Substanz an Ag Cl 0.5368 gr, in Procenten Cl = 29.18%.

5) 0.1150 gr Substanz an Ag Cl 0.1325 gr, in Procenten Cl = 29.11%.

6) 0.2860 gr Substanz an Ag Cl 0.3230 gr, in Procenten Cl = 28.27%.

Für $C_3O_3H_5Cl$ sind

berechnet	gefunden		
C = 28.95 %	28.67	28.65	29.22 %
H = 4.00 „	4.11	4.00	4.27 „
Cl = 28.54 „	29.18	29.11	28.27 „

Das specifische Gewicht beträgt, mittelst Mohr'scher Wage bestimmt, bei 22° 1.2916.

Zur Ermittelung der Moleculargrösse wurde die Dampfdichte nach Victor Meyer'scher Methode ausgeführt und Anilinöl als Heizflüssigkeit angewendet. Es verdrängten 0.2388 gr Substanz bei 18° und 762 mm Bar. 37.4 ccm Luft, woraus sich Dd = 5.36 berechnet. Bei 19° und 762 mm Bar. waren 47.0 ccm Luft durch 0.3329 gr Substanz verdrängt worden, woraus sich Dd = 5.9 berechnet. Bei diesen beiden Bestimmungen erfolgte bereits nach kurzer Zeit ein Nachschub von Luftblasen und es wurden daher zu grosse Werthe gefunden. Wurde dieser zweite Luftnachschub verhindert, so gelang es einen annehmbaren Näherungswerth zu erhalten. 0.1942 gr Substanz verdrängten bei 19° und 762 mm Bar. 34.2 ccm Luft und berechnet sich daraus Dd = 4.70 und das Moleculargewicht = 135.6. Die Theorie verlangt Dd = 4.31 und Moleculargewicht = 124.5,

Der Monochlorkörper zersetzt sich also bereits bei 178°.

Zur Controlle für die Richtigkeit der gefundenen Moleculargrösse ward die Raoult'sche Erstarrungsmethode in Ausführung gebracht und Eisessig (Fpkt. 15.45°) als Lösungsmittel verwandt.

Die Erstarrung der Lösung von 100 gr Eisessig und 2.3735 gr Substanz trat bei 10.70° ein. Die Temperaturerniedrigung betrug 0.75° und berechnet sich somit das Moleculargewicht gleich 122.85. Bei einem zweiten Versuch gaben 1.3792 gr Substanz in 79.96 gr Eisessig (Fpkt. 11°) eine Erniedrigung von 0.55°. Hieraus berechnet sich das Moleculargewicht = 122.32. Die Theorie verlangt 124.5.

Die vorliegende Substanz ist einfachmolecular und hat die Formel:

$$CO\begin{matrix} O\,CH_3 \\ O\,CH_2\,Cl \end{matrix}$$

dass das Monochlordimethylcarbonat eine sehr leicht zersetzliche Substanz ist, ergab sich schon bei den Dampfdichtebestimmungen aus seinem Zerfall bereits bei 178° und des Weiteren aus seinem Verhalten zu Wasser. Es ist die leichte Umsetzung des Monochlorkörpers desshalb bemerkenswerth, als Dimethylcarbonat ganz unbeschadet mit Wasser gekocht werden kann, während der Eintritt des negativen Chlors sofort eine Lockerung der Bindung zwischen dem Kohlensäurekohlenstoff und dem Sauerstoff des Methylenrestes bedingt.

Verhalten gegen Wasser und verdünnte Alkalien.

Es wurden 10 gr $C_3H_5ClO_3$ mit 20 ccm Wasser in einem Kölbchen zusammengebracht und am Rückflusskühler kurze Zeit erhitzt. Die erste deutliche Gasentwickelung trat bei 70° ein, und von da stieg das Thermometer schnell auf 120°, bis es schliesslich bei 110° stehen blieb. Das entweichende Gas war nicht brennbar und schied aus Kalkwasser massenhaft kohlensauren Kalk ab. Hatte die Gasentwickelung aufgehört, so wurde nach dem Erhalten genau mit kohlensaurem Natron neutralisiert, welches stark aufbrauste. Beim Abdestillieren wurde gut gekühltes Wasser vorgelegt. Der Rückstand bestand aus Kochsalzkrystallen. Das Vorlagewasser reducierte bereits in der Kälte ammoniakalische Silberlösung und erzeugte schöne Silberspiegel. Hiernach waren Salzsäure, Kohlensäure und Formaldehyd als zersetzungsproducte nachgewiesen, der Geruch nach Methylalkohol machte sich deutlich bemerkbar.

Dass die Zersetzung mit Wasser bereits in der Kälte völlig quantitativ verläuft, bestätigte sich dadurch, dass

0.2826 gr $C_3H_5ClO_3$ mit viel Wasser im Rohr eingeschlossen wurden. Nach einigen Tagen waren keine Oeltröpfchen mehr zu sehen. Beim Oeffnen zeigte die Röhre Druck, das entweichende Gas brannte nicht und war reine Kohlensäure. Der Röhreninhalt wurde in ein Becherglas gebracht, ganz schwach angewärmt und mit Silbernitrat unter Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure ausgefällt. Die gefundene Menge Ag Cl = 0.3230 gr entspricht 28.27 % Chlor.

Die Umsetzung mit verdünnten Alkalien verläuft ganz analog. Es sei hier nur der quantitaven Bestimmung der Kohlensäure Erwähnung gethan. Zu diesem Zwecke wurden 1.2055 gr Substanz mit ca. 35 ccm Norm. Kalilauge im Rohr eingeschlossen und zwei Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, und der Inhalt in einen halben Literkolben gebracht und auf die Marke aufgefüllt. 100 ccm dieser Lösung, also 0.2411 gr Substanz, wurden mit heissem Chlorbarium gefällt, und 0.4000 gr $BaCO_3$ erhalten. Hieraus ergiebt sich an CO_2 0.0893 gr, berechnet sind 0.0852 gr. Ferner wurden 50 ccm derselben Lösung mit $^1/_{10}$ N. H_2SO_4 titriert und 27.61 ccm verbraucht. Hierauf wurden 100 ccm Lösung in einem 200 Cubikcentimeterkolben mit heissem Chlorbarium gefällt, verschlossen, erkalten lassen und auf 200 ccm aufgefüllt. 100 ccm wurden abfiltriert und mit $^1/_{10}$ Norm. Salzsäure titriert und von derselben 8.25 ccm verbraucht. Es kommen somit auf entfernte Kohlensäure 19.36 $^1/_{10}$ Normalsäure, was 0.0423 gr Kohlensäure oder 35.12 % CO_2 entspricht. Berechnet sind 35.24 % CO_2.

Die Umsetzung des Monochlordimethylcarbonats verläuft sowohl mit Wasser:

$$\begin{matrix} OCH_3 \\ CO \\ OCH_2Cl \end{matrix} \quad + \quad \begin{matrix} HO \\ \\ H \end{matrix} = CO_2 + HCl + CH_2O + CH_2OH.$$

als auch mit Alkalien:

$$CO\begin{matrix}OCH_3\\OCH_2Cl\end{matrix} + 3\,KOH = \begin{matrix}K_2CO_3 + KCl + H_2O + CH_2O\\+ CH_3OH\end{matrix}$$

ganz quantitativ. Da Formaldehyd auch noch qualitativ nachgewiesen ist, so erübrigt es nicht, den Methylalkohol noch besonders nachzuweisen.

Man kann den Reactionsverlauf auch so auffassen, als entständen vorübergehend zwei Molecüle Methylalkohol

$$CO\,(OCH_3)\cdot(OCH_2Cl) + HOH = CO_2 + CH_3OH + CClH_2OH.$$

$CClH_2OH$ zerfällt natürlich sofort in Salzsäure und Formaldehyd. Analog diesem Monochlormethylalkohol müssten die hypothetischen Di- bez. Trichloralkohole zerfallen, wie folgt:

$$HOCHCl_2 = 2\,HCl + CO$$
$$HOCCl_3 + H_2O = 3\,HCl + CO_2.$$

Die Zersetzung mit Wasser bez. verdünnten Alkalien würde das Hauptcharakteristikum für jedes einzelne Glied der sechs Chlorsubstitutionsproducte des Dimethylcarbonats ausmachen, und die Zersetzungsproducte mit Sicherheit auf die Structur jedes Einzelnen schliessen lassen.

Verhalten gegen Ammoniak und substituierte Ammoniake.

Lässt man in eine wässrige Lösung von Ammoniak $C_3H_5ClO_3$ tropfen, so findet je nach der Concentration eine mehr oder weniger heftige Reaction statt. Dampft man hierauf die Gesammtmenge in einer Schale auf dem Wasserbad zur Trockne, so hinterbleibt ein Krystallkuchen, der mehrmals mit Aether extrahiert wurde. Beim Verdunsten des Aethers schieden sich tafelförmige, schlecht ausgebildete Krystalle ab. Diese wurden mehrmals um-

krystallisiert, zeigten sodann einen Schmelzpunkt von 54° und waren stark hygroscopisch. Die schön ausgebildeten Tafeln gingen beim Behandeln mit Ammoniak in Harnstoff über. Der entstandene Körper Carbaminsäuremethylester war nach der Umsetzung mit H_2O auch zu erwarten.

Der in Aether unlösliche Theil des ursprünglichen Trockenrückstandes wurde mit Alkohol behandelt. In Lösung ging der weitaus grösste Theil und erwies sich nach öfterem Umkrystallisieren mit einem Fpkt. von 131° als Harnstoff. Als Rückstand des Alkoholextractes verblieb Salmiak, vermengt mit einer sublimierenden, intensiv riechenden Substanz, welche als Hexamethylentetramin bez. Paraformaldehyd identificiert wurde.

Die Reaction verläuft somit in zwei Phasen:

1) $CO(OCH_3)\,OCH_2Cl + 2NH_2H = NH_4Cl + CH_2O\,COOCH_3NH_2$

2) $COOCH_3NH_2 + 2C_3H_6O_3 + 5NH_3 = CO(NH_2)_2 + CH_3OH + C_6H_{12}N_4$.

Zuerst bildet sich Carbaminsäureester, Formaldehyd, bez. Paraldehyd und Salmiak; weiteres Ammoniak führt unter Methylalkoholbildung in Harnstoff und Hexamethylentetramin über. Da diese Umsetzung so glatt verlief, so lag auch der Gedanke nahe, substituierte Ammoniake, z. B. Anilin, Dimethylanilin und Benzylamin in Wechselwirkung zu bringen.

Zur ätherischen Lösung von Anilin in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben wurde Monochlordimethylcarbonat tropfenweise zugegeben. Die Heftigkeit der Reaction konnte durch Kältemischung oder grosse Mengen Lösungsmittel gemindert werden. Die Wärme beim Aetherabdestillieren, oder auch die Zeit während des gewöhnlichen Verdunstens genügte schon das Reactionsproduct verharzen zu lassen bez. sich unter dem Einfluss des Formaldehyds zu condensieren. Nach dem Entfernen von salz-

saurem Anilin hinterblieb ein rothbraunes Gerinnsel bez. rothbrauner Kuchen, der in Alkalien, Ammoniak, Aether, Benzol, Chloroform unlöslich war, sich in Salzsäure, vorzüglich aber in Eisessig mit prachtvoll rubinrother Farbe löste. Nach wiederholtem abwechselnden Lösen und Ausfällen mit Eisessig und kohlensaurem Kali resultierte ein homogen aussehendes hellrosaes Pulver. Wurde der Versuch in wässriger Anilinlösung wiederholt, so schied sich gleich ein amorpher Körper mit mehr gelblicher Farbe aus. Da jedoch das Pulver keinen konstanten Schmelzpunkt zeigte, und hier wahrscheinlich ein sehr complicierter chemischer Process vorliegt, so wurde von der Verfolgung dieses Themas und einer Verbrennung des amorphen Körpers Abstand genommen. Dimethylanilin zeigt sich ebenso reactionsfähig; die Wechselwirkung kann man hier gut durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad unterstützen. Es ist rathsamer, in wässriger als in ätherischer Lösung zu arbeiten. Die Aetherdämpfe wie auch die wässrige Lösung reducieren stark Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Durch Ausäthern der wässrigen Lösung und Verdunstenlassen wurde ein dickliches Oel erhalten, aus welchem sich nach tagelangem Stehen an der Luft, schöne grosse tafelförmige durchsichtige Krystalle abscheiden. Leider fehlte es an Ausgangsmaterial, um den hier scheinbar glatt verlaufenden Process näher zu studieren. Da nun die Vermuthung nahe liegt, dass substituierte Ammoniake von höherem Moleculargewicht, infolge ihres stabileren Charakters, bei der Umsetzung mit Monochlordimethylcarbonat weniger zu Complicationen Veranlassung geben würden, so wurden ca. 7 gr Benzylamin in Wasser gelöst und 5 gr $C_3H_5ClO_3$ zugegeben. Die Lösung erwärmte sich hierbei stark und am Boden des Kolbens schied sich ein gebliches Oel aus. Gegen Ende der Reaction wurde noch gelinde auf dem Wasserbad erwärmt. Durch Ausäthern und Verdunstenlassen wurde ein weisses

Krystallpulver erhalten, welches zum Trocknen auf Thonteller gebracht und dort mit wenig Aether gewaschen wurde, um anhaftendes, nicht erstarrendes Oel zu beseitigen. Der Körper zeigte einen bittermandelölartigen Geruch, schmolz bei ca. 62° und siedete unter geringer Zersetzung über 230°, wobei sich ein leichter trimethylaminartiger Geruch bemerkbar machte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Benzol und wasserfreiem Aether zeigten die Krystalle einen Fpkt. 65° bis 66° der Benzyaldehydgeruch derselben war verschwunden, allein sie waren noch stark chlorhaltig. Vier Verbrennungen ergaben folgende approximative Procentzahlen:

C = 67.75 %	H = 6.72 %	N = 9.41 %
C = 67.61 „	H = 7.33 „	N = 9.32 „

Hiernach ergeben sich 5.65 C, 6.99 H und 0.669 N oder $C_{8\cdot47}\ H_{10\cdot43}\ N_{1\cdot00}\ O_2$.

Wiederholt man folgendes Reinigungsverfahren, so resultiert ein absolut chlorfreies Product. Man löst die Krystalle in ganz wasserfreiem Aether und filtriert ab. Nach dem Verdunsten und Auskrystallisieren bringt man die Krystalle auf ein kleines Filter und wäscht so lange mit Wasser aus, bis sich keine Spur von Chlorreaction mehr zeigt. Arbeitet man anfangs in wasserfreier ätherischer Lösung anstatt in wässeriger Benzylaminlösung, so scheidet sich wohl in diesem Falle ein stark voluminöser Niederschlag von Salmiak aus, allein in beiden Fällen ist das Reactionsproduct gleich stark durch chlorhaltige Körper verunreinigt. Wurde der weisse Niederschlag abfiltriert, so konnte der Salmiak nahezu vollständig wegsublimiert werden, und es bleibt salzsaures Benzylamin zurück, welches aus heissem Alkohol in schönen perlmuttglänzenden Blättchen krystallisierte und bei ca. 209° schmolz.

Der Sicherheit halber kann man den nach obiger Methode gereinigten Körper noch im Vacuum destillieren. Der

Körper siedet unter Druck von 14 mm bei 144°—145° und zeigt einen constanten Fpkt. von 66°.

Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben für

1) 0.1944 g Substanz 14.9 ccm N bei 16.5° und 750 mm Bar., also 8.81 % N.

2) 0.2285 gr Substanz 16.75 ccm N bei 13° und 748 mm Bar., also 8.52 % N.

Die Verbrennung ergab für

1) 0.2136 gr Substanz an H_2O = 0.1310 g und an CO_2 0.5089 gr, in Procenten H = 6.81 % und C = 64.97 %.

2) 0.1886 gr Substanz an H_2O = 0.1160 gr, an CO_2 = 0.4495 gr, in Procenten H = 6.83 % und C = 64.99 %.

3) 0.2270 gr Substanz an H_2O = 0.1425 und an CO_2 = 0.5437 gr. Hieraus berechnet sich an H = 6.97 % und C = 65.32 %.

Es ist für $C_9H_{11}NO_2$

berechnet	gefunden		
C = 65.46 %	65.32 %	64.99 %	64.97 %
H = 6.67 „	6.97 „	6.83 „	9.81 „
N = 8.47 „	8.52 „	8.81 „	—

Es wurden ferner zwei Moleculargewichtsbestimmungen nach der E. Beckmann'schen Methode in Benzol vorgenommen. In Anwendung waren 25.66 gr Lösungsmittel. Zur Verwendung kamen erst 0.0605 gr Substanz und erzeugten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.071°. Hieraus berechnet sich ein Moleculargewicht von 166.0. Zweitens kamen 0.3230 gr Substanz zur Anwendung und erzeugten eine Erniedrigung von 0.353, woraus sich ein Moleculargewicht von 178.3 berechnet. Die Theorie verlangt 165. Die Umsetzung zwischen $C_3H_5ClO_3$ und $C_6H_5CH_2NH_2$ ist ganz analog derjenigen mit Ammoniak verlaufen:

$$CO(OCH_3)\cdot(OCH_2Cl) + C_6H_5CH_2NH_2 = C_6H_5CH_2NH_2\cdot COOCH_3 + CH_2O + HCl.$$

Der entstandene Körper ist benzyliertes Methylurethan oder kann auch als Benzylamidocarbonsäuremethylester bezeichnet werden.

Ebenso schnell und heftig, aber auch ebenso kompliciert wie mit Anilin ist die Wechselwirkung zwischen Pyridin bezw. Chinolin und $C_3H_5ClO_3$. In diesem Fall ist ein Arbeiten in ätherischer Lösung dem in wässeriger Lösung vorzuziehen. Leider konnten auch hier lediglich nur Vorversuche gemacht werden, da kein genügendes Ausgangsmaterial mehr vorhanden war. Pyridin gibt mit $C_3H_5ClO_3$ tafelförmige Krystalle, die nur geringe Chlorreaction noch zeigten und welche mit Brom behandelt wohlausgebildete Krystalle gaben. Die letzteren mit NaOK behandelt zerfielen in ein rothbraunes Oel und Pyridin. Aehnlich verhält sich Chinolin und $C_3H_5ClO_3$. Aus der ätherischen Lösung schieden sich zuerst am Boden Oeltropfen ab, die nach längerem Stehen zu warzenförmigen Krystallen erstarrten, während zolllange feine Nadeln die Flüssigkeit durchzogen.

Verhalten gegen Aluminiumchlorid.

Ebenso tiefeingreifend wie bei den Chlorameisensäureäthern ist die Umsetzung von Monochlordimethylcarbonat mit Aluminiumchlorid. Es wurden 40 gr $C_3H_5O_3Cl$ mit 10 gr Al_2Cl_6 in einem am Rückflusskühler befindlichen Kölbchen zusammengebracht, wobei sich die Masse anfangs ganz ruhig verhielt. Erst auf dem Wasserbade bei circa 70° trat die erste lebhafte Gasentwickelung ein, welche bei 80° einen ungemein stürmischen Charakter annahm, und wobei Ströme von Kohlensäure und einem mit grüner Flamme brennendem Gas entweichen, welch letzteres von Schwefelsäure stark absorbiert wurde. Dasselbe erwies sich als nur mechanich von der heftig entweichenden Kohlensäure mitgerissen. Bei guter Kühlung und genügend

langem Kühler entwich reine Kohlensäure, frei von $COCl_2$ und CO. Am Ende des Kühlers setzt sich ein leichter weisser, hartkrustiger Beschlag von Paraformaldehyd ab. Diese Bildung ist nur als secundäre Erscheinung zu betrachten und vollkommen ausser Betracht zu lassen, die Hauptmenge des Reactionsproductes geht glatt bei 60^0—63^0 über. Mehrmals ausfractioniert, siedet die Haupttheilmenge bei 61^0, sie raucht stark an der Luft und vermindert über Stehen von Schwefelsäure ihr Volumen beträchtlich. Man trocknet über $CaCl_2$ und kann so auch noch Spuren gebildeten Methylalkohols entfernen. Die Flüssigkeit wurde als Monochlormethyläther identificiert und erfolgt die Umsetzung demgemäss:

$$CO\begin{matrix}OCH_3\\OCH_2Cl\end{matrix} + Al_2Cl_6 = Al_2Cl_6 + CO_2 + CH_3OCH_2Cl$$

Nahzu die Gesammtmenge des Al_2Cl_6 war hierbei intact geblieben, ganz analog der Reaction der Chlorameisensäurechloräther mit Al_2Cl_6.

Auf reines Benzol wirkt Monochlordimethylcarbonat nicht ein. Bringt man dasselbe mit Benzol und Al_2Cl_6 zusammen, so wirkt letzteres nur zersetzend auf $C_3H_5ClO_3$ ein und Benzol bleibt intact.

Verhalten gegen Phenolnatrium.

Es war ein Versuch gemacht worden, 10 gr trockenes C_2H_5ONa, in wasserfreiem Aether ganz fein suspendiert mit 20 gr $C_3H_5ClO_3$ in Wechselwirkung zu bringen. Die Masse erwärmte sich unter NaCl-Abscheidung sehr stark. Nach vollendetem Zufliessen wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und nach Umkehrung des Rückflusskühlers abdestilliert. Der Kolbenrückstand, welcher ganz schwach alkalisch reagierte, bestand in der Hauptsache aus Kochsalz. Das Anfangsdestillat war stark sauer,

und siedete die Gesammtmenge innerhalb 40°—180°. Es war somit infolge der zahlreichen Theilmengen des Destillats nicht möglich, einen Schluss auf die stattgehabte Umsetzung zu machen.

Es lag nun der Gedanke nahe, an Stelle des Natriumäthylats Phenolnatrium einwirken zu lassen, um auf diese Weise zu einheitlicheren und auch höher siedenden Producten zu gelangen. Es wurde ganz reines Phenolsalz dargestellt und bei 130° mittelst Schmitt'schen Apparates im Wasserstoffstrom getrocknet.

In wasser- und alkoholfreiem Aether waren 10 gr Phenolnatrium als feinstes, staubtrockenes Pulver suspendiert. Das Kölbchen wurde mit einem langen Kühler verbunden, und nun liess man unter Umschwenken 10 gr $C_3H_5ClO_3$ tropfenweise zufliessen. Der Aether gerieth hierbei in starkes Kochen, es schieden sich weisse Flöckchen von Kochsalz ab und aus dem Kühlrohr entwichen ungemein stechend riechende Gase, während sich das Ende desselben mit einer harten weissen Kruste beschlug. Leitete man das Gas in gut gekühltes Wasser, so reducierte dieses ammoniakalische Silberlösung und erzeugte schöne Silberspiegel. Die harte Kruste wurde herausgekratzt und erwies sich als reines Trioxymethylen. Es sublimierte unter Verbreitung seines höchst widerlichen Geruches schon bei 100° und schmolz im feinen Röhrchen bei schnellem Erhitzen bei 150°.

Bei diesem Versuch ist es von Interesse zu wissen, ob CO_2 bez. CO entweicht. Es wurde zu diesem Zwecke bei wiederholtem Versuch nach rascher Zugabe des $C_3H_5ClO_3$ das Ende des Kühlrohres mit einer mit Wasser gefüllten Bunsenbürette verbunden. Das Wasser sank sehr schnell, und als sich die Reaction verminderte, ward die Bürette durch Hahnschluss isoliert. Nach einigem Stehen hatte der Wasserspiegel den Nullpunkt wieder erreicht. Das Wasser reducierte ganz schwach ammoniakalische Silberlösung.

Das übergetretene Gas waren Aether- und Aldehyddämpfe gewesen, von CO_2 und CO jedoch keine Spur. Beim Abdestillieren des Aethers vom Reactionsgemisch zeigte derselbe saure Reaction und jenen widerlichen Aldehydgeruch, welcher die Augen und die Nasenschleimhäute sehr stark angreift. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben Krusten von Trioxymethylen. Im Kölbchen hatte sich Kochsalz abgeschieden und wurde von diesem abdestilliert, was ohne merkliche Zersetzung vor sich ging. Die Hauptfraction ging zwischen 170°—220° über. Eine geringe Menge Vorlauf siedete bei 60°—100°, wurde als formaldehydhaltig befunden, jedoch keiner weiteren Betrachtung unterzogen. Der im Kölbchen gebliebene Rückstand besteht in der Hauptsache aus Kochsalz und wenig organischer Substanz. Es wurde mehrmals mit Aether extrahiert und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung war schwach alkalisch, da ein geringer Ueberschuss von Phenolnatrium in Anwendung gekommen war, sie wurde filtriert, angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers schieden sich durch ein braunes dickliches Oel verunreinigte Nadeln ab, welche deutliche Neigung zum Sublimieren zeigten. Diese Beobachtung machte ich mir zu Nutze und es gelang so, auf dem Oelbade zolllange seidenglänzende Nadeln einer Säure zu erhalten, welche in Wasser ziemlich schwer schwer löslich ist, und welche Lösung durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt wird. In kohlensaurem Ammon löst sich die Säure unter CO_2-Abgabe. Sie schmilzt bei 155°. Vorliegende Säure ist Orthooxybenzoësäure; sie war neben Kochsalz als salicylsaures Natron im Kölbchenrückstand enthalten,

Das zwischen 170° und 220° siedende Hauptprodukt, ein gelbes phenolartig riechendes öliges Liquidum zeigte beim Ausfractionieren gegen 200° eine beträchtliche CO_2-Abspaltung, wobei ein deutlicher Anisolgeruch auftrat und die Substanz zu verharzen begann. Um solches zu ver-

meiden, wurde das Oel, nachdem es vorher zur Entfernung von Phenol mit ganz verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt war, mit Wasserdämpfen überdestilliert und ausgeäthert. Das nach dem Aetherabdestillieren gewonnene ölige Liquidum krystallisierte im Exsiccator nicht, zeigte keine Eisenchloridfärbung und war in kohlensauren Alkalien unlöslich. Nachdem die höchstsiedenden Anteile 235°—240°, welche unter gewöhnlichem Luftdruck Kohlensäure abspalten und so Verharzung hervorrufen, durch Vacuumdestillation beseitigt waren, resultierte eine wasserhelle dickliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 206°—208° unzersetzt siedet.

Die Elementaranalyse ergab:

1) Bei 0.3159 gr Substanz an H_2O = 0.1572 gr und an CO_2 = 0.7300 gr, in Procenten: H = 5.53 % und C = 63.01 %.

2) Bei 0.2625 gr Substanz an H_2O = 0.1300 gr und an CO_2 = 0.6102 gr, in Procenten: H = 5.50 % und C = 63.38 %.

Für $C_8H_8O_3$ ist

	berechnet	gefunden	
C =	63.15 %	63.01 %	63.38 %
H =	5.26 „	5.53 „	5.50 „

Die empirische Formel $C_8H_8O_3$ kommt drei hier in Betracht zu ziehenden Substanzen zu, nämlich der

1) Methylorthooxybenzoësäure $C_6H_4(OCH_3)COOH$, welche bei 98° schmilzt, bei 200 in CO_2 und Anisol $C_6H_5OCH_3$ zerfällt und Eisenchlorid nicht färbt;

2) Orthooxybenzoësäuremethyläther $C_6H_4(OH)COOCH_3$, welcher unzersetzt bei 224 siedet und durch Eisenchlorid violett gefärbt wird.

3) Phenylmethylkohlensäureäther $C_6H_5OCOOCH_3$.

Die vier Methylderivate der beiden isomeren Meta- und Paraoxybenzoësäuren sind hier, ohne auf das chemische

Verhalten näher einzugehen, schon wegen ihrer physikalischen Eigenschaften von der Betrachtung auszuschliessen. Da sich die bei 206°—208° siedende in Frage kommende Flüssigkeit nicht in kohlensauren Alkalien löst, so ist die Existenz der Methylorthooxybenzoësäure ausgeschlossen, und da sie in ihrer Estereigenschaft keine Blaufärbung mit Eisenchlorid gibt, so kann sie zweitens kein Orthooxybenzoësäuremethyläther sein. Es kann sich also nur noch um den Phenylmethylkohlensäureäther handeln. Dieser ist ziemlich stabil gegen Natronlauge in der Kälte, in der Wärme dagegen setzt er sich schnell zu Phenolnatrium und kohlensaurem Alkali um. Mit Natronlauge erwärmt, löst sich der Aether ohne Gasentwickelung und specifischen Geruch auf.

Nach dem Ansäuren der Lösung, wobei sich viel CO_2 entwickelte, wurde dieselbe mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten im Exsiccator prismatische Krystalle, welche stark hygroscopisch waren und mit Eisenchlorid eine tiefdunkelblaue Färbung gaben. Die Krystalle bedurften keiner Reinigung und zeigten gut getrocknet einen Schmelzpunkt von 40°—41°. Es ist somit reines Phenol.

In Wasser ist der Phenylmethylkohlensäureäther unlöslich, leicht löslich in sonstigen organischen Lösungsmitteln.

Die Hauptreaction der Umsetzung zwischen $C_3H_5ClO_3$ und C_6H_5ONa ist somit ganz analog derjenigen mit Ammoniak bezw. Benzylamin verlaufen:

$$CO\begin{matrix}O\,CH_2\\O\,CH_2Cl\end{matrix} + C_6H_5ONa = CO\begin{matrix}O\,CH_3\\O\,C_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}Na\,Cl\\CH_2O\end{matrix}$$

Dass das freiwerdende CH_2ClO eine Nebenreaction auf das Phenolnatrium hat und somit Dimethylsalicylsäure (Spkt. 245°) bezw. Methylsalicylsäure, welche bei 200° in CO_2 und $C_6H_5OCH_3$ zerfällt, erzeugt, ist ebenso sicher

anzunehmen, wie eine zweite Wechselwirkung[1]) des C_6H_5ONa auf

$$\begin{matrix} C_6H_5O \\ CH_3O \end{matrix} CO,$$

aus welcher das salicylsaure Natron des Rückstandes entstanden ist.

Dichlordimethylcarbonat

$C_3H_4Cl_2O_3$.

Während die erste Chlorsubstitution ziemlich lebhaft vor sich geht, erfolgt die zweite bedeutend langsamer. Es ist nicht nöthig höhere Temperatur als die des siedenden Wasserbades anzuwenden; der wichtigste Reactionsbeförderer ist allein der direkte Sonnenstrahl.

Wäre es Hentschel bei der Darstellung des Perchlorameisensäuremethylesters gelungen, die Zwischenproducte Mono- und Dichlormethylester zu isolieren, so würde er durch Methylalkoholeinwirkung zu vorliegendem Mono- und Dimethylcarbonat gelangt sein, wie Müller[2]) in der Analogiearbeit über Chlorameisensäureäthylester durch Aethylalkohol gechlorte Diäthylcarbonate erhielt.

Beim Ausfractionieren des Monochlordimethylcarbonats war beobachtet worden, dass das Thermometer von 144° an ziemlich schnell auf 160° stieg, dass sich aber bereits bei 150° eine tiefeingreifende Zersetzung unter stromweisem Entweichen von HCl und $COCl_2$-Gas einstellte. Je länger ausfractioniert wurde, desto genauer sammelten sich die Theilmengen bei 142° bezw. 180° an und die zwischensiedenden Körper waren verschwunden.

Hentschel erwähnt an mehreren Stellen seiner Arbeit über 150° siedende Chlorierungsproducte des Methylformiats und sagt, dass die Bildung derselben räthselhaft sei, „da[3])

1) Hentschel, J. f. p. Ch. (2) 27, 41; B. 17, 1287.
2) Inaug.-Diss. Leipzig 1889.
3) J. f. p. Ch. (2) 36, 480.

in diesen kein Kohlensäureäther enthalten sein kann". Es sei hier auf die in der Einleitung gebrachte Betrachtung über den Zusammenhang der Ameisen- und Kohlensäureäther untereinander hingewiesen.

Der Vorlauf und der Nachlauf bis 150° vom Ausfractionieren des Monochlorkörpers wurden solange zusammen im direkten Sonnenlicht chloriert, bis die berechnete Gewichtszunahme erreicht ist. Nach Unterbrechung des Chlorstromes wird solange CO_2 durchgeleitet, bis bei einer Temperatur des Oelbades von 140° keine HCl und $COCl_2$-Dämpfe mehr entweichen.

Da sich beim Aussieden unter gewöhnlichem Luftdruck die oben erwähnten Zersetzungserscheinungen zeigten, so musste der Dichlorkörper unter vermindertem Druck ausfractioniert werden. Anfangs benutzte ich die seiner Zeit in der Chemikerzeitung beschriebene Fractionsvorlage von Raikow, später den Konowalow-Brühl'schen Apparat[1]), welche sich beide vorzüglich bewährten. Leider stand mir in den ersten Zeiten dieser Arbeit eine sehr schlechte Luftpumpe zur Verfügung, und hatte ich fortwährend unter Druckschwankungen bezw. Siedepunktserhöhungen zu leiden, die durch die wechselnde Wassermenge der Leitung hervorgerufen wurden und oftmals sogar ein Zurücksteigen des Wassers in die Fractionsvorlage zur Folge hatte. Die Fr. Krafft'sche Methode[2]) für Vacuumdestillieren bietet grosse Vortheile, da sie mit Hilfe des „Vacuumreservoirs" Druckschwankungen der Wasserleitung auf Null reduciert und zweitens durch die „combinierte Zweihahnstellung" stets leicht genau denselben Minderdruck zu erzielen gestattet.

Ist die Substanz anfangs noch mit etwas HCl- oder $COCl_2$-Gas beladen, so thut man gut, um Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, ausgeglühte Bimssteinstückchen

1) B. XXI, 3339.
2) B. XV, 1693.

in das Fractionskölbchen zu thun oder am Boden desselben einen Beckmann'schen Siedestift aus rothem Jenaer Glas einschmelzen zu lassen. Nach mehrmaligem Ausfractionieren stosst die Flüssigkeit gar nicht mehr und siedet die Hauptmenge unter 50 mm Druck zwischen 90°—100°.

Die Chlorbestimmungen des Dichlorkörpers mussten etwas zu hoch ausfallen, da die letzten Spuren CO Cl und H Cl anfangs schwer zu entfernen waren, und zweitens der Siedepunkt des Trichlorkörpers mit $9^1/_2$ % grösserem Chlorgehalt nur wenige Grade höher zu liegen scheint. Wie bei dem Monochlorkörper wurde die Substanz im Rohr mit Wasser und salpetersaurem Silber unter Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure eingeschlossen und vier Stunden auf 120° erhitzt.

1) 0.6665 gr Substanz gaben 1.229 gr Ag Cl oder 45.60 % Cl.

2) 0.6390 gr Substanz gaben 1.1723 gr Ag Cl oder 45.36 % Cl.

Die Substanz wurde längere Zeit im Exsiccator über Natronkalk und Paraffinschnitzeln aufbewahrt und analysiert:

Es gaben

1) 0.3450 gr Substanz 0.1034 gr H_2O und 0.2845 gr CO_2, in Procenten H = 3.03 % und C = 22.48 %.

2) gaben 0.3883 gr Substanz 0.0935 gr H_2O und 0.3192 gr CO_2 oder in Procenten H = 2.67 % und C = 22.41 %.

Bei wiederholter Darstellung ergaben die Chlorbestimmungen der Siedefraction von 79°—82° bei 28 mm Druck

1) 0.5470 gr Substanz an Ag Cl = 0.9771 gr, in Procenten Cl = 44.18 %.

2) 0.3095 gr Substanz an Ag Cl = 0.553 gr, in Procenten Cl = 44.18 %.

Da wahrscheinlich noch Monochlorkörper wenig beigemengt, so fielen die C-Bestimmungen zu hoch aus:

1) 0.4420 gr Substanz gaben an H_2O = 0.1072 gr und an Cl_2 = 0.3866 gr, in Procenten H = 2.69 % und C = 23.85 %.

2) 0.4593 gr Substanz gaben an H_2O = 0.1107 gr und an CO^2 0.4060 gr, in Procenten H = 2.69 % und C = 24.30 %.

Wurden die ersten Tropfen bei mehrmals wiederholter gebrochener Destillation ausgeschieden, so gaben

1) 0.4295 gr an AgCl = 0.7756 gr oder in Procenten 44.65 % Cl.

2) 0.1880 gr Substanz an H_2O = 0.049 gr und an CO_2 = 0.1570 gr, in Procenten H = 2.89 % und C = 22.77 %.

3) 0.3442 gr Substanz an H_2O = 0.0892 und 0.2840 gr an CO_2, in Procenten H = 2.65 % und C = 22.50.

Für $C_3H_4Cl_2O_3$ sind

berechnet	gefunden		
C = 22.64 %	22.50 %	22.41 %	22.77 %
H = 2.51 „	2.65 „	2.67 „	2.89 „
Cl = 44.64 „	44.65 „	—	44.18 „

Zur Festlegung der Moleculargrösse wurden zwei Gefrierpunktsbestimmungen nach Beckmann'scher Methode ausgeführt:

1) eine von der Fraction 79°—82° bei 27 mm Druck und gaben 0.5542 gr Substanz in 24.78 gr Benzol eine Erniedrigung von 0.772°, wonach sich ein Moleculargewicht = 144.8 berechnet.

2) eine von der Fraction 81°—82° bei 28 mm Druck, und kamen 0.7747 gr Substanz in 26.11 gr Benzol zum Gefrieren und erzeugten eine Temperatur-Erniedrigung von 0.97°, woraus sich ein Moleculargewicht von 152.8 berechnet. Die Theorie verlangt 159 als Moleculargewicht.

Der Dichlorkörper siedet unter 28 mm bei 81°—82° konstant, unter 12 mm bei 70°—71°.

Verhalten gegen Wasser und verdünnte Alkalien.

Dass sich der Dichlorkörper ebenso leicht wie der Monochlorkörper mit Wasser umsetzt, zeigte bereits die Nutzanwendung bei der Bestimmung seines Chlorgehaltes. Wurde die Substanz mit Wasser im Glasrohr eingeschlossen und vier Stunden auf 120° erhitzt, so zeigte sich beim Oeffnen Druck, und es entwich ein mit bläulicher Flamme brennendes Gas. Als bei Wiederholung des Versuchs das Gas aufgefangen, und die Röhre zur vollständigen Verdrängung der Gase ausgekocht worden war, zeigte es sich, dass das Gasvolumen, Luft abgerechnet, nahezu halb und halb aus CO_2 und CO bestand. Von Aldehyd konnte weder durch Geruch noch durch ammoniakalische Silberlösung eine Spur nachgewiesen werden. Dass das Chlor des $C_3 H_4 Cl_2 O_3$ bei der Umsetzung mit $H_2 O$ sich quantitav als $Ag Cl$ abgeschieden, ist erwiesen, und erübrigt es nur noch, die Kohlensäure und das Kohlenoxyd quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden 0.6500 gr Substanz mit 30 ccm Na ON im Rohr eingeschlossen und 3 Stunden im Wasserbad erhitzt. Beim Oeffnen zeigte die Röhre Druck, der Inhalt derselben wurde in einen 300 ccm Kolben gebracht und auf die Marke aufgefüllt.

100 ccm der Lösung brauchten bei der Titration mit Normalsäure 7 ccm $H_2 SO_4$. Alsdann wurden 100 ccm mit $Ba Cl_2$ ausgefällt und filtriert. Zum Titrieren wurden diesmal 4.25 ccm Normalsäure verbraucht, also verbleiben für entfernte CO_2 2.75 ccm oder 0.0605 gr CO_2, was 27.91 % CO_2 entspricht, berechnet sind 27.67 % CO_2.

Zur Kohlenoxydbestimmung wurden 0.4963 gr Substanz im Rohr mit $Ag NO_3$ eingeschlossen und vier Stunden auf 150° erhitzt. Die Capillare des Rohres muss dick im Glas sein, und ist auch gut, sie mit zwei Glaswülsten zu versehen, während die eigentliche Spitze möglichst fein ausgezogen, damit man einen Druckschlauch gasdicht fest-

machen, andererseits aber auch die Spitze leicht abbrechen kann. Nach dem Erkalten verbindet man das Rohr mit einer gewöhnlichen Gasbürette, die mit Pyrogallussäure haltiger Kalilauge gefüllt ist. Man kocht das Rohr zum Schluss gut aus, sperrt die Bürette ab und lässt sie längere Zeit in einem Zimmer mit gleichmässiger Temperatur stehen. Bei 18° und 750 mm Bar. betrug das Gasvolumen 11.25 ccm. Nachdem das Gas mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung zur vollständigen Absorption gebracht worden war, restierten 4 ccm Gas. Es wurden also unter gleichen Verhältnissen, bei 18° und 750 mm Bar. 7.25 ccm durch Cu_2Cl_2 absorbiert. Kohlensäure und Sauerstoff der Luft waren eingangs entfernt, es sind also 7.25 ccm CO absorbiert worden oder in Procenten 16.91 %, die Theorie verlangt 17.61 % CO.

Aus diesen quantitativ geführten Zersetzungsbefunden geht hervor, dass die Umsetzung von $C_3H_4Cl_2O_3$ mit Wasser bezw. verdünnten Alkalien nur erfolgen kann, wie folgt:

$$\begin{matrix} HO & & OCH_3 \\ & + CO & \\ H & & OCHCl_2 \end{matrix} = CH_3OH + CO_2 + HOCHCl_2$$

$$HOCHCl_2 = 2HCl + CO$$

und

$$CO(OCH_3)\cdot(OCHCl_2) + 4KOH = CH_3OH + K_2Cl_3 + 2KCl + CO + H_2O.$$

Es ist durch diese Umsetzung bewiesen, dass das zweite Chloratom in den einfach gechlorten Methylrest getreten ist, und die Chloratome nicht symetrisch vertheilt sitzen. Wäre dies der Fall, so hätte erstens kein Kohlenoxyd auftreten, und zweitens Aldehyd nicht fehlen dürfen. Die Annahme vorübergehend sich bildender gechlorter Methylalkohole ist für die Folge ein wichtiges Aufklärungsmittel für Constitution sämmtlicher Chlorierungsprodukte des Dimethylcarbonats.

Auf Ammoniak, Anilin etc. wirkt der Dichlorkörper ungemein heftiger ein als der Monochlorkörper und ward aus diesem Grunde ganz von dem Studium dieses Themas abgesehen.

Trichlordimethylcarbonat.

$C_3 H_3 Cl_3 O_3$.

Beim weiteren Chlorieren des Dichlordimethylcarbonats tritt ein weiterer Austausch zwischen Chlor und Wasserstoff ein. Das Oelbad, in welchem sich Retorte mit Inhalt, bestehend aus Vorlauf und Nachlauf der früheren Chlorproducte befindet, darf nicht über 150° erhitzt sein. Ausgeschlossen vom Chlorieren ist alles das, was über 170° siedet, und man fährt damit solange fort, bis die berechnete Gewichtszunahme an Chlor erreicht ist. Man stellt den Chlorstrom dann ab und erhitzt dann noch so lange am Rückflusskühler, bis der Inhalt der Retorte farblos geworden ist. Man füllt nun sofort in einen Fractionskolben um, giebt ausgeglühte Bimssteinstücke zu und leitet trockene Kohlensäure durch, bis keine Spur CO_2 und $COCl_2$ mehr vorhanden ist. Da sich schon bei 155° unter Abgabe zahlreicher Phosgenmengen eine tief eingreifende Zersetzung bemerkbar macht, so musste der Trichlorkörper auch unter vermindertem Druck ausfractioniert werden. Bei ca. 40 mm siedete die Hauptmenge des Trichlorkörpers bei 88°—98°. Hentschel[1]) giebt für diesen Körper, den er vom Perchlorameisensäureester

$$ClCOOCH_3 + CH_3OH = CO(OCH_3)_2 + HCl$$

ableitet, einen Siedepunkt von 91° bei 42 mm und 163° bis 164° bei 760 mm an. Da er angiebt, dass der Körper unter gewöhnlichem Druck unzersetzt siede, mag wohl übersehen worden sein, da sich bereits reichliche Mengen Phosgen schon bei 155° bemerkbar machen.

1) J. f. p. Ch. (2) 36, 104, 134, 314.

Nach verschiedenen Beobachtungen siedet der Trichlorkörper unter einem Druck von 13 mm bei 77°, von 20 mm bei 83° und von 28 mm bei 89°.

Nach der Carius'schen Methode ausgeführte Chlorbestimmungen gaben

1) für 0.2185 gr Substanz 0.4878 gr Ag Cl, was 55.22 % Cl entspricht;

2) für 0.3392 gr Substanz 0.7580 gr Ag Cl, was 55.26 % Cl entspricht.

Die Verbrennungen von

1) 0.1635 gr Substanz gaben an H_2O — 0.0247 gr und an CO_2 0.1092 gr, in Procenten H = 1.67 %, C = 18.21 %.

2) 0.2576 gr Substanz ergab an H_2O 0.0340 gr und an CO_2 0.1756 gr oder in Procenten H = 1.48 % und C = 18.60 %

Für $C_3H_3Cl_3O_3$ sind

	berechnet	gefunden	
C	= 18.58 %	18.21 %	18.60 %
H	= 1.51 „	1.67 „	1.48 „
Cl	= 55.04 „	55.22 „	55.26 „

Zur Feststellung der Moleculargrösse wurden zwei Gefrierpunktserniedrigungen in Benzol ausgeführt:

1) 0.2002 gr erzeugten mit 11.72 gr Benzol eine Erniedrigung von 0.45°, hieraus berechnet sich das Moleculargewicht = 189.80.

2) 0.7072 gr erzeugten in 11.72 gr Benzol eine Temperaturerniegrigung von 1.570, woraus sich ein Moleculargewicht = 192.16 ergiebt. Die Theorie verlangt 193.5.

Verhalten gegen Wasser und verdünnte Alkalien.

Wasser gegenüber verhält sich das Trichlordimethylcarbonat mit einem Mal widerstandsfähiger als der Mono- und der Dichlorkörper. Die Einschmelzröhren mit Substanz zeigen beim Oeffnen starken Druck und es macht sich ein

intensiver Geruch nach Perchloräthan bemerkbar, namentlich wenn die Temperatur der Kanone höchstens 150° gewesen war. Es gelang schliesslich, am Verschlussende des Rohres deutliche Mengen eines schön krystallisierten Körpers zu entdecken. Derselbe war anfangs für Chlorsilber gehalten geworden und wurde in seinen Eigenschaften als Hexachloräthan erkannt. Röhren, die nur Substanz und Wasser enthielten, konnten mehrere Stunden auf 250° erhitzt werden, ohne dass das Perchloräthan vollständig verschwunden war, selbst wenn $AgNO_3$ in Lösung, bleibt C_2Cl_6 lange Zeit intact. Geringe Menge Salpetersäure genügen um $C_3H_3Cl_3O_3$ vollkommen zu zerlegen. Nach vollständiger Umsetzung hatte die Röhre bedeutenden Druck, beim Oeffnen zeigt sich keine Spur brennenden Gases, die Gasblasen werden alle von Kalilauge absorbiert, und mit ammoniakalischem Silber konnte keine Spur Aldehyd nachgewiesen werden. Das entweichende Gas war reine Kohlensäure. Zur quantitativen Bestimmung derselben wurden 0.4357 gr Substanz mit circa 20 ccm normaler Natronlauge im Rohr eingeschlossen und auf 175° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach dem Erkalten in einen halben Literkolben gebracht und auf die Marke aufgefüllt. 100 ccm dieser Lösung wurden mit normaler Schwefelsäure titriert und 1.65 ccm derselben verbraucht. Nach dem Fällen von nochmals 100 ccm mit $BaCl_2$ wurden beim Titrieren nur noch 0.65 ccm Normalsalzsäure gebraucht, mithin kommt auf das vorhandene Na_2CO_3 1.00 ccm Normalsäure. Hieraus berechnen sich 45.90 % CO_2, theoretisch werden 45.47 % CO_2 verlangt.

Die Umsetzung mit Wasser bezw. mit Alkalien veranschaulichte folgendes Bild:

$$CO(OCH_3)(OCCl_3) + H_2O = CH_3ON + CO_2 + CCl_3OH$$
$$CCl_3OH + H_2O = CO_2 + 3HCl$$
$$CO(OCH_3)(OCCl_3 + 5KOH = 2K_2CO_2 + 3KCl + CH_3OH + 2H_2O.$$

Der vorliegende Körper ist mit dem von Hentschel[1]) kurz erwähnten identisch. Seine Constitution, als unsymmetrisch gechlortes Trichlordimethylcarbonat, dadurch festgestellt, dass er ein Abkömmling des Perchlormethylformiats und auch des unsymmetrischen Dichlordimethylcarbonats ist, sowie dass die quantitative Bestimmung seiner Zersetzungsproducte mit Wasser keine andere Deutung der Structur zulässt.

Pentachlordikohlensäuremethylester

$C_6H_7Cl_5O_6$.

Dass die drei vorherbeschriebenen Körper, Mono-, Di- und Trichlordimethylcarbonat Körper von einfachmolecularer Beschaffenheit sind, ist durch die chemischen und physicalischen Eigenschaften derselben erwiesen.

Anders liegen nun die Verhältnisse bei dem Körper $C_6H_7Cl_5O_6$. Hentschel[2]) erwähnt in seiner Abhandlung chlorierte Ameisensäureparthien, die über 150° siedeten und durch weiteres Cl bei Siedehitze in Perchlormethylformiat $ClCOOCCl_3$ übergingen. Er erhält, indem er das über 150° Siedende ausscheidet, sogar „reichliche Ausbeute“ von einem Körper, der nach zweimaligem Ausfractionieren bei 179.5°—180.5° siedet, und den er anfangs für den Ausgangskörper des Perchlorameisensäureesters von der empirischen Zusammensetzung $C_8H_9Cl_7O_8$ hielt. Am Schluss seiner Abhandlung[3]) erwähnt Hentschel kurz, dass sein Körper ein Kohlensäureabkömmling von der Formel $C_6H_7Cl_5O_6$ sei. Irrthümlicher Weise ist der Körper im Beilstein[4]) unter Chlorkohlensäurederivaten aufgeführt.

1) J. f. p. Ch. (2) 36, 314.
2) J. f. p. Ch. (2) 36, 110.
3) Desgl. 480.
4) 3. Auflage. 1892.

Um jeder Missdeutung vorzubeugen, sei hier nochmals erwähnt, dass das verwendete Ausgangsmaterial ganz reines Dimethylcarbonat war.

Wie schon eingangs erwähnt, erhält man den Körper $C_6H_7Cl_5O_6$, wenn man das bei 760 mm Bar. zwischen 150° —170° siedende öfters fractioniert, wobei reichliche Mengen $COCl_2$ und HCl entweichen. Nach dreimaligem Ausfractionieren siedet die Flüssigkeit constant bei 180°—181°. Man leitet auf einem Oelbad von 150° längere Zeit Kohlensäure durch die Substanz und lässt dieselbe ca. acht Tage lang im Vacuum über Natronkalk und Paraffinschnitzeln stehen. Der Körper zeigt einen nicht unangenehmen kampferartigen Geruch und beträgt sein spec. Gewicht bei 20° 1.5174.

Drei mittelst chlorfreiem Kalk gemachte Chlorbestimmungen ergaben für

1) 0.1550 gr Substanz 0.3140 gr AgCl, in Procenten 50.09 % Cl.

2) 0.3141 gr Substanz 0.6333 gr AgCl, in Procenten 49.86 % Cl.

3) 0.2569 gr Substanz 0.5182 gr AgCl, in Procenten 49.87 % Cl.

Die Verbrennung von $C_6H_7Cl_5O_6$ ergab:

1) für 0.1530 gr Substanz an H_2O = 0.0315 gr und CO_2 0.1160 gr oder in Procenten H = 2.29 % und C = 20.67 %.

2) für 0.3589 gr Substanz an H_2O = 0.0745 gr und CO_2 0.2724 gr, in Procenten H = 2.30 % und C = 20.69 %.

3) für 0.4501 gr Substanz an H_2O = 0.0837 gr und CO_2 0.3440 gr, entsprechend H = 2.06 % und C = 20.63 %.

Für $C_6H_7Cl_5O_6$ sind

berechnet		gefunden	
C = 20.43 %	20.67 %	20.69 %	20.63 %
H = 1.99 „	2.29 „	2.30 „	2.06 „
Cl = 50.38 „	49.86 „	49.87 „	50.09 „

Um die Moleculargrösse des Körpers zu ermitteln wurden zwei Dampfdichte-Bestimmungen nach Victor Meyer ausgeführt:

1) Es gaben 0.0832 gr Substanz bei 747 mm Bar. und 22° Cels. 12.25 ccm verdrängte Luft. Als Heizflüssigkeit diente Diphenylkohlensäureäther. Aus den Zahlen ergibt sich D = 5.77, was einem Moleculargewicht = 166.6 entspricht. Der Dampf dehnte sich stetig wenn auch langsam aus, so dass nach circa einer halben Stunde weitere 5 ccm Luft verdrängt waren, ein Anzeichen, dass bei dieser Temperatur eine langsame Zersetzung stattfindet.

2) Im Wiederholungsfall wurde Anilinöl als Heizflüssigkeit angewendet. 0.1297 gr Substanz verdrängten bei 753mm Bar. und 22° C. 18.7 ccm Luft. Hieraus berechnet sich D = 6.03 und Moleculargewicht = 174.1.

Es wurden nach zwei Moleculargewichtsbestimmungen nach Beckmann'scher Methode ausgeführt:

1) 0.3687 gr Substanz gaben in 12 gr Benzol eine Erniedrigung von 0.905°, woraus sich ein Moleculargewicht von 169.9 berechnet.

2) 0.8252 gr Substanz gaben in 12 gr Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 2.01°, wonach sich das Moleculargewicht 171.06 berechnet.

Aus diesen vier Beobachtungen geht hervor, dass der Körper $C_6 H_7 Cl_5 O_6$ nur ein halbsogrosses Moleculargewicht hat als die Theorie, berechnet ist 352.5, verlangt.

Verhalten gegen Wasser und verdünnte Alkalien.

Analog der Umsetzung der drei oben behandelten Clorierungsproducte des Dimethylcarbonats setzt sich $C_6 H_7 Cl_5 O_6$ mit Wasser und Alkalien ziemlich leicht um. Als Zersetzungsproducte wurden qualitativ Formaldehyd, Kohlenoxyd und Kohlensäure nachgewiesen.

Um letztere quantitativ nachzuweisen, wurden 0.3294 gr Substanz im Rohr mit Wasser in einem dünnwandigen Kügelchen eingeschmolzen, dieses zertrümmert und circa fünf Stunden auf 120° erhitzt. Da das Rohr nicht unmerklichen Gasdruck hatte, so wurde dasselbe erst eine Zeitlang in Kältemischung abgekühlt und nach Ueberstülpen und Befestigen eines Druckschlauches die Capillare abgebrochen und das Gas durch H_2SO_4 und $CaCl_2$ in einen gewogenen Liebig'schen Kaliapparat geleitet. Die Temperatur wurde längere Zeit auf Zimmerwärme gehalten, und zum Schluss das Rohr ausgekocht. Es wurde eine Waschflasche mit Kalilauge noch vorgelegt und so dann längere Zeit Luft durchgesaugt. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates betrng 0.0862 gr, was 26.18 % CO_2 oder 7.13 % C entspricht.

Zur Bestimmung des Kohlenoxyds wurden 0.5260 gr in einem dünnwandigen Kügelchen eingeschmolzen und in ein mit ausgekochter Pottaschelösung gefülltes langhalsiges Kölbchen gebracht, und dieses mit Kohlensäure gefüllt. Hierauf wurde dasselbe gasdicht mit einer Winkler'schen Bürette, welche mit Verbrennungskalilauge angefüllt war, verbunden, das Ausgleichrohr gesenkt und das Substanzkügelchen zertrümmert. Zum Schluss wurde das Kölbchen ausgekocht. Nach dem Erkalten und Einstellen wurden bei 23.5° und 748.5 mm Barometer 4.5 ccm Gas abgelesen. 4.5 ccm entsprechend 0.051 gr Kohlenoxyd oder 4.15 % C. Dieser Versuch wurde mit 0.3357 gr Substanz wiederholt und bei 24.5° und 743.5 mm Bar. 2.3 ccm Gas abgelesen, was 0.02381 gr CO oder 3.3 % C entspricht.

Das Gas wurde von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbiert und brannte mit der bekannten bläulichen Flamme. Zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds, soweit die Methode dafür als genau bezeichnet werden kann, wurden 4.86 gr Substanz mit 5 gr reinem kohlensauren Kali und 50 gr Wasser in einem Kölbchen circa $1^1/_2$ Stunden

am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde solange vom Sandbad abdestilliert, bis die übergehenden Tropfen keine ammoniakalische Silberlösung zu trüben vermochten. Die Vorlage war gut mit Kältemischung gekühlt, und der Inhalt derselben wurde darauf mit NH_3 auf ganz schwach siedendem Wasserbad in gewogener Schale eingedampft. Hierauf in absolutem warmen Alkohol gelöst, in gewogene Glasschale filtriert, verdunstet und im Vacuum getrocknet. Hierbei resultierten 0.72 gr Hexamethylentetramin, welche 0,91 gr Formaldehyd entsprechen. Das erhaltene Resultat ist infolge der mangelhaften Methode zu niedrig ausgefallen, berechnet sind 1.21 gr Formaldehyd.

Der Körper $C_2H_2Cl_6O_3$ hat bei seiner Zersetzung gegeben:

1) C als CO_2	7.13 %	berechnet:	6.81 %	C
2) C als CO	3.30 „	„	3.40 „	C
3) C als CH_2O	7.48 „	„	10.02 „	C
4) Cl als HCl	50.09 „	„	50.38 „	Cl

oder es entstehen bei der Zersetzung mit Wasser

2 Molecüle Kohlensäure, 1 Molecül Kohlenoxyd,
3 Molecüle Formaldehyd und 5 Molekülе Salzsäure.

Die Umsetzung des Mono-, Di- und Trichlormethylcarbonat mit Wasser zeigte, unter Annahme von chlorierten Methylalkoholen als intermediäre Produkte, dass sich zersetzt

1) $HOCH_2Cl$ in $HCl + CH_2O$
2) $HOCHCl_2$ in $2HCl + CO$
3) $HOCCl_3$ in $3HCl + CO_2$

Die Zersetzung des Körpers $C_2H_2Cl_6O_3$ gab 1 Mol. CO, was somit eine OCH_2Cl_2-Gruppe bedingt, während 3 Mol. CH_2O drei OCH_2Cl-Gruppen fordern. Es kann also der Körper $C_2H_2Cl_6O_3$ nur so zusammengesetzt sein:

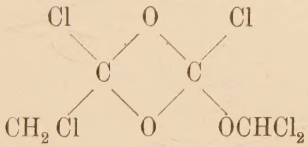
$$\begin{matrix} & OCH_2Cl & & OCH_2Cl \\ CO & & — & CO \\ & OCH_2Cl & & OOHCl_2 \end{matrix}$$

Mit 2 Mol. H_2O giebt er

$$2\,CO_2 + 3\,HOCH_2Cl + HOCHCl_2 = 2\,CO_2 + 5\,HCl + 3\,CH_2O + CO.$$

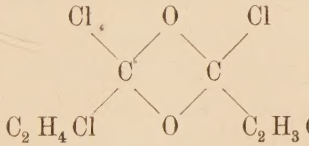
Der Körper $C_6H_7Cl_5O_6$ ist ein dimolecularer Körper ebenso wie das von Hentschel[1]) beschriebene $C_4H_3Cl_5O_4$ und der von Müller[2]) untersuchten $C_6H_7Cl_5O_4$. Ebenso wie man gezwungen ist eine Diessigsäure und Diameisensäure anzunehmen, liegt hier der Fall einer Dikohlensäure vor. Die Eigenschaft der Fettsäuren, sich zu polymerisieren, zeigen die Fettsäureester nicht; es scheint jedoch, dass durch den Eintritt von Chlor in das Esterradial diese Eigenschaft wieder zu Tage tritt. Die Structur von $C_6H_7Cl_5O_6$ würde analog dem

Pentachlordiameisensäuremethylester $C_4H_3Cl_5O_4$

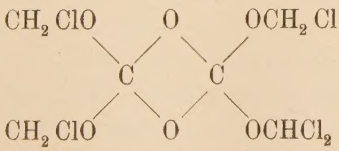


und dem

Pentachlordiameisensäureäthylester $C_6H_7Cl_5O_4$



sein, also mithin



Zum Schlusse dieser Arbeit erlaube ich mir, die gewonnenen Resultate zusammenzufassen.

---

1) J. f. p. Ch. (2) 36, 104; Z. f. phys. Ch. II. 5, 309.
2) Inaug.-Diss. Leipzig 1889. S. 12.

Beim Chlorieren von reinem Dimethylcarbonat entstehen Mono-, Di- und Trichlordimethylcarbonat, welche mit Wasser ganz charakteristische Zersetzungsprodukte geben, aus denen hervorgeht, dass sie unsymmetrisch gechlort sind. Der Monochlorkörper giebt Kohlensäure und Aldehyd, der Dichlorkörper Kohlensäure und Kohlenoxyd und der Trichlorkörper nur Kohlensäure.

Ausser diesen Körpern entsteht noch ein dimolecularer Körper Pentachlordikohlensäuremethylester, dessen Structur an der Hand der bei den Mono-, Di- und Trichlordimethylcarbonaten gewonnenen Resultate festgestellt ist.

Der eingehender untersuchte Monochlorkörper lieferte mit Phenolnatrium Phenylmethylkohlensäureäther und mit Benzylamin Benzylamidocarbonsäuremethylester.

Curriculum vitae.

Verfasser vorstehender Arbeit, Ludwig Max Friedrich Lindner wurde geboren am 20. November 1863 zu Leipzig als Sohn des Kaufmanns Oscar Lindner daselbst. Nachdem er das Teichmann'sche Privatinstitut besucht hatte, erhielt er seine weitere Schulbildung auf dem Realgymnasium zu Leipzig. Dasselbe verliess er nach bestandener Reifeprüfung Ostern 1883 und begann an der technischen Hochschule zu Dresden das Studium der Chemie. Hier hörte er die Vorlesungen der Herren Professoren Drude, Fischer, Fuhrmann, Geinitz, Hartig, Hempel, Schmitt, Töpler, Roth und Voss über Chemie, Physik, Mineralogie, Mathematik, mechanische Technologie, allgemeine Maschinenlehre, technische Mikroskopie und Hygiene und besuchte das anorganische Praktikum des Herrn Prof. Dr. Hempel, das organische des Herrn Hofrath Prof. Dr. Schmitt und das physikalische des Herrn Hofrath Prof. Dr. Töpler. Er gehörte der technischen Hochschule fünf Semester, von Ostern 1883 bis Ende Sommer-Semester 1885 an. Von Winter-Semester 1885 bis Ende Sommer-Semester 1888 besuchte er die Universität Leipzig, hörte hier die Vorträge der Herren Professoren Behrend, Beckmann, Credner, Weddige, Wislicenus und Zirkel über organische Chemie und ausgewählte Kapitel derselben, Nahrungs- und Genussmittel, Gerichtliche Experimentalchemie und Mineralogie. Während dieser ganzen Zeit arbeitete er im organischen Laboratorium des Herrn Professor Wislicenus und zwei Semester

im physikalischen Praktikum des Herrn Geheimrath Prof. Dr. Wiedemann. Hierauf kehrte Schreiber dieses nach zwei Semester nach Dresden zurück, arbeitete im organischen Laboratorium des Herrn Hofrath Prof. Dr. Schmitt selbstständig, besuchte das gasanalytische Praktikum des Herrn Prof. Dr. Hempel. In der Zeit von September 1889 bis Ende August 1893 war er mit kurzen Unterbrechungen im In- und Ausland praktisch thätig. Als Hörer der Universität Erlangen arbeitete er im Winter-Semester 1893/94 selbstständig im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. E. Beckmann und hörte die Vorlesung über Mineralogie mit praktischen Uebungen des Herrn Prof. Dr. Öbbeke. Seit Sommer-Semester 1894 ist er als Assistent am Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Fr. Krafft in Heidelberg thätig.